

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: Your Case No. 36689/RE-3241.

328098 328098

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*



"Procedimiento para la preparación de composiciones polímeras reforzadas".

=====

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con composiciones polímeras reforzadas y con procedimientos para su preparación. En ciertos aspectos, la invención se relaciona con composiciones copolímeras rígidas que comprenden copolímeros de estireno y acrilonitrilo mas

5.



un medio reforzador adherentemente unido al copolímero.

- Los términos "agente reforzador" y "medio reforzador", tal como aquí se emplean, se aplican a sustancias inorgánicas que han sido tratadas con agentes acopladores para proporcionar una capacidad de unión adherente a un polímero. Esto constituye una diferenciación con los materiales inorgánicos que sirven de rellenos o diluyentes para un sistema polímero y no se unen adherentemente a la matriz polímera: Como el refuerzo producido por la práctica de esta invención se consigue mediante cierta especie de unión adherente, explicada más adelante aquí, los términos "composición polímera reforzada" y "polímero reforzado" se refieren a las composiciones en las que la interfase entre el polímero y el componente inorgánico se caracteriza por la presencia de un tercer componente al que se hace referencia por agente de acoplamiento. Un agente de acoplamiento es un compuesto que contiene 2 ó más grupos reactivos, uno por lo menos de los cuales es capaz de reacción química con el monómero o polímero, y uno por lo menos de los cuales es adecuado para su reacción con un agente reforzador. El término "desmenuzado" tal como se usa subsiguientemente en esta descripción, se refiere a partículas granulares, en forma de placas y aciculares que tienen una relación entre longitud y diámetro ( $l/d$ ) de hasta 25:1 aproximadamente, preferiblemente de hasta 20:1 y más preferiblemente entre 1:1 y 15:1, aproximadamente. En contraste, el término "fibroso" se refiere a partículas cuya relación  $l/d$  es superior a 25:1 y ordinariamente superior a 50:1. Se indicará que las partículas
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098<sup>3</sup> -



1965

en forma de placas, que pueden considerarse como barras o esferas aplanadas, se consideran aquí que tienen relaciones  $l/d$  inferiores a 1:1.

- Es bien sabido que las composiciones polímeras pueden rellenarse con sustancias no polímeras, es decir materiales que no entran en el procedimiento de polimerización, pero que pueden mezclarse con la alimentación monómera o producto polímero a fin de formar un producto acabado uniforme. Inicialmente, se emplearon varios rellenos en un material polímero para colorear al polímero, cambiar el coeficiente de dilatación, mejorar la resistencia a la abrasión, módulo y solidez, y diluir al polímero, disminuyendo así su costo. Era práctica común, y lo sigue siendo, mezclar un relleno y un polímero de diversas maneras a fin de efectuar una unión mecánica entre los dos componentes. Un método ha consistido en mezclar íntimamente un prepolímero líquido y un relleno y completar seguidamente la polimerización del prepolímero, produciéndose así una composición en la que el relleno es íntimamente dispersado por todo el producto acabado. Otro método ha consistido en someter polímero sin curar y relleno a una fuerza cortante en virtud de la cual el relleno es forzado a cierto tipo de unión mecánica con el polímero tras el curado. Otros diversos métodos de consecución de la unión mecánica entre relleno y polímero son también perfectamente conocidos en el arte.
- El límite superior de relleno que puede emplearse en mezclas mecánicas con polímeros sin afectar
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

18 JUN 1951



- adversamente a las propiedades físicas del producto, es bajo. Las resistencias tensil y flexiva descienden particularmente de modo brusco a concentraciones de rellenos relativamente bajas. Una excepción a esta generalización ha sido el uso de material fibroso, especialmente partículas vítreas fibrosas, en composiciones polímeras. La incorporación de vidrio fibroso a un polímero aumenta notablemente sus propiedades físicas, pero generalmente tal mejora no ha sido conseguida con el uso de material desmenuzado. La razón de esta disminución en la solidez o resistencia exhibida por polímeros desmenuzadamente rellenos es que un relleno desmenuzado en un polímero no es un componente comparable a una fibra en cuanto a características de distribución de las cargas. Normalmente, un relleno actúa concentrando las tensiones en lugar de distribuir las. Como resultado, la interfase polímero-relleno constituye una débil unión en la estructura compuesta. Con un relleno fibroso, la serie de uniones débiles a lo largo de la estructura fibrosa tiene por resultado una unión razonablemente fuerte cuando se aplica una tensión en dirección paralela a la orientación de las fibras. Cuando se aplica una tensión transversal a un relleno fibroso longitudinalmente orientado o cuando se aplica cualquier tensión a materiales rellenos y desmenuzados, la tensión no es bien distribuida y la composición es débil. Por consiguiente, un producto polímero relleno que contenga menos polímero por unidad de volumen del producto que un polímero sin relleno, posee
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098-5 -



ordinariamente unas propiedades físicas inferiores a las del polímero sin rellenar, especialmente con unas concentraciones en rellenador desmenuzado del 50% aproximadamente o más.

5. Se han creado varios sistemas polímero-rellenador desmenuzado por varias razones, tales como reducción de costo o resistencia ultravioleta. Se ha descubierto ahora que mediante una adecuada combinación de un copolímero de estireno/acrilonitrilo y material
10. inorgánico desmenuzado, este último no actúa ya como mero rellenador, sino que puede modificarse para funcionar como agente reforzador. En esta invención, las propiedades físicas del polímero no disminuyen con unas proporciones crecientes de rellenador, sino que
15. más bien son mejoradas notablemente a elevadas proporciones de agente reforzador.

- El refuerzo de composiciones copolímeras de estireno/acrilonitrilo por medio de partículas granulares, en forma de placas o aciculares, a diferencia de
20. las partículas fibrosas, es una característica deseable, puesto que una mezcla de monómero o prepolímero-material inorgánico granular es más fluida y por consiguiente más fácilmente fundida o moldeada que una
25. mezcla que contenga una cantidad equivalente de un material fibroso.

- Un objeto de esta invención es proporcionar composiciones copolímeras reforzadas de estireno/acrilonitrilo que posean una notable combinación de propiedades mecánicas, hasta ahora no conseguidas por el arte
30. anterior. Otro objeto de la invención es proporcionar



328098<sup>7</sup> -



JUN 1965

- en la que X es un radical hidrolizable, Y es un radical hidrocarbilo, R es un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, Z es un radical orgánico etilénicamente insaturado, n es un número entero de 0 a 1, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de  $a + b + c$  es igual a 4. El término "agente reforzador" se refiere a los materiales rellenos inorgánicos que han sido reaccionados con un agente acoplador. Las composiciones pueden caracterizarse además por ciertos niveles de propiedades mecánicas que no han sido alcanzados hasta ahora por composiciones similares del arte anterior. Algunas de las composiciones incluidas en el ámbito de esta invención tienen unos valores de módulos flexivos de  $0,56 \cdot 10^5$  kg/cm<sup>2</sup> por lo menos, en combinación con unos valores de Índice de Resistencia de  $0,14 \cdot 10^7$ , por lo menos. El Índice de Resistencia es una medida de la relación entre la resistencia flexiva y la resistencia a los golpes o impactos de un material.
- Los copolímeros de estireno/acrilonitrilo útiles en las composiciones de esta invención incluyen a los copolímeros que tienen una relación en peso estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50 aproximadamente. Son preferibles los copolímeros con relaciones que se aproximen a la mezcla azeotrópica de polimerización 76:24 de estireno y acrilonitrilo. Generalmente, los copolímeros de estireno/acrilonitrilo con relaciones que varíen entre 80:20 y 70:30 poseerán la mayoría de las características deseables de los copolímeros obtenidos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



JUN 1965

por la polimerización de una mezcla azeotrópica de polimerización 76:24 de los componentes.

- También pueden emplearse estireno sustituido y acrilonitrilos sustituidos para preparar copolímeros dentro del ámbito de esta invención. Como ejemplos de estirenos sustituidos útiles, se recomiendan los alfa-metilestirenos, vinil toluenos, vinil xilenos, p-cloro-estireno, p-metoxi-estireno y otros materiales similares. Adecuados acrilonitrilos sustituidos incluyen
5. al metacrilonitrilo, beta-cloroacrilonitrilo y otros. Se comprenderá que la gama preferida de relaciones de componentes para copolímeros de estireno/acrilonitrilo en los que uno o ambos de los monómeros polimerizables son sustituidos, variará algo respecto a las relaciones
10. preferidas indicadas para el copolímero de estireno/acrilonitrilo sustituido. Para facilitar la elección de las relaciones preferidas entre componentes para copolímeros de estireno/acrilonitrilo sustituidos, se ejemplificarán varios copolímeros sustituidos junto con
15. la relación en peso de los componentes necesaria para una mezcla azeotrópica, tales como alfa-metilestireno/acrilonitrilo, 69:31; estireno/metacrilonitrilo, 65:35; viniltolueno/acrilonitrilo, 78:22; alfa-metilestireno/metacrilonitrilo, 57:43; vinilxileno/acrilonitrilo,
20. 80:20 y viniltolueno/metacrilonitrilo, 68:32.
- 25.

- También se incluyen en el ámbito de la presente invención los terpolímeros de estireno, acrilonitrilo y un tercer monómero polimerizable, en los que el tercer monómero polimerizable comprende hasta un 33% del
30. polímero total. Ejemplos de monómeros polimerizables

328098

- 9 -

18



5. útiles incluyen, además de los estirenos y acrilonitrilos anteriormente mencionados, los ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilatos y metacrilatos alquílicos, fumarato dietílico y maleatos monoetílicos y dietílicos, anhídrido maleico, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil-metil-cetona y 2-vinil piridina.
- Ejemplos de terpolímeros adecuados con una relación de componentes en peso preferida, pero no la única preferida, son los siguientes: estireno/acrilonitrilo/alfa-metilestireno, 54:26:20; estireno/acrilonitrilo/metacrilonitrilo, 73:17:10; estireno/acrilonitrilo/metacrilato metílico, 65:12:23; estireno/acrilonitrilo/cloruro de vinilideno, 58:37:5; estireno/acrilonitrilo/acetato de vinilo, 66:15:19; estireno/metacrilonitrilo/metacrilato etílico, 60:24:16; alfa-metil-estireno/acrilonitrilo/metacrilato metílico, 60:21:19 y vinil tolueno/metacrilonitrilo/ácido metacrílico, 52:18:30. Otros copolímeros preferidos pueden ser seleccionados por los expertos en el arte, utilizando las técnicas descritas por los doctores Robert J. Slocombe y George L. Wesp en sus patentes estadounidenses números 2.984.651; 2.984.650; 2.965.618 y 2.829.128. Así, el término "copolímero de estireno/acrilonitrilo", tal como aquí se emplea, incluye al copolímero de estireno insustituido/acrilonitrilo insustituido, copolímeros en los que el estireno o el acrilonitrilo o ambos están sustituidos por compuestos que no obstaculizan la reacción de polimerización, y terpolímeros de estireno sustituido o insustituido, acrilonitrilo y un tercer monómero polimerizable, en los que el tercer constitutivo polimeri-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098<sup>10</sup>

18 1965



zable comprende hasta un 33% de la matriz polimera total.

- Los copolímeros de estireno/acrilonitrilo anteriormente descritos pueden ser lineales o transversalmente enlazados. El enlace transversal proporciona cierta mejora en las propiedades físicas y mecánicas, particularmente la temperatura de distorsión por calor, pero los polímeros lineales pueden ser moldeados por inyección. El grado máximo de enlace transversal tolerable en el polímero depende del pretendido uso de la composición terminada. El incremento del enlace transversal proporciona composiciones con temperaturas superiores de distorsión por calor, pero una resistencia a los impactos y una resistencia flexiva algo inferior. Por consiguiente, el control del enlace transversal proporciona una variable que permite adaptar el polímero para producir una composición de las propiedades deseadas. Un adecuado grado de enlace transversal es el que proporcione un polímero con un peso molecular efectivo de 20.000 aproximadamente o más y preferiblemente de 30.000 ó más. Por consiguiente, un copolímero lineal de estireno/acrilonitrilo con un peso molecular de 20.000 aproximadamente o más, puede no necesitar el enlace transversal, en tanto que un polímero de peso molecular inferior, por ejemplo de 5.000 ó menos, sería mejor utilizado en la práctica de esta invención si estuviese transversalmente enlazados. Los agentes de enlace transversal adecuados son bien conocidos en el arte y pueden emplearse en esta invención de la manera convencional. El enlace transversal puede conseguirse también a través del aco-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098-



8 JUN. 1965

plador mediante hidrólisis de los grupos con reactivos inorgánicos y mediante el uso de monómeros polifuncionales, tales como divinil benceno, dimetacrilato de etilen-glicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y otros materiales.

5.

Puede conseguirse una modificación de nuestros sistemas polímeros reforzados para proporcionar una resistencia superior a los golpes a expensas de las propiedades flexivas, mezclando pequeñas cantidades de un polímero de consistencia similar al caucho con el copolímero de estireno/acrilonitrilo. La incorporación de un polímero de consistencia similar al caucho a una sus

10.

pensión monómera que contenga ya por lo menos dos monómeros, un agente de acoplamiento, material inorgánico, catalizador de polimerización y otros aditivos, seguido de polimerización de los monómeros y refuerzo del polímero resultante, puede proporcionar composiciones con propiedades flexivas y con resistencias a los impactos, superiores a las poseídas por un copolímero de acriloni

15.

trilo/estireno sin modificar. La consecución de tal mejora es realmente inevidente en vista de las consecuciones del arte anterior en este terreno. Los anteriores cultivadores del arte han incorporado cauchos en varios sistemas polímeros para mejorar la resistencia a los

20.

golpes. Como cabe esperar, tal mejora se consigue a expensas de las propiedades flexivas, que disminuyen. Otros cultivadores expertos han mejorado el módulo flexivo (rigidez) rellenando el polímero con un material inorgánico tal como caliza o materiales análogos. El

25.

rellenado de un polímero, aunque aumenta el módulo fle

30.

18 JUN 1965



32809-8

- xivo, disminuye la resistencia flexiva y la resistencia a los impactos. Es decir, el polímero se torna rígido, quebradizo y frágil. El uso de un acoplador para convertir un sistema rellanado en un sistema reforzado tiene
5. por resultado una notable mejora, mejorándose notablemente la resistencia flexiva y el módulo, con poca o ninguna pérdida en la resistencia a los impactos, en comparación con el copolímero sin modificar. La adicional incorporación de un polímero de consistencia similar
10. al caucho proporciona composiciones que son más fuertes, más recias, más elásticas y más rígidas que el polímero sin modificar, lo que constituye una notable e inesperada mejora sobre los esfuerzos del arte anterior.

- El polímero de resistencia similar al caucho, si
15. se emplea, se utilizará preferiblemente en concentraciones que lleguen hasta el 20% aproximadamente, y más preferiblemente entre el 1 y el 10% aproximadamente, por peso del copolímero de estireno/acrilonitrilo. Naturalmente, se incluyen contenidos superiores en caucho dentro del ámbito de esta invención, especialmente si el
20. caucho seleccionado es uno parcialmente degradado, de bajo peso molecular y de escasa viscosidad. Los copolímeros de acrilonitrilo/estireno reforzados que tienen hasta un 10% aproximadamente de caucho disperso, basado
25. en el copolímero, pueden prepararse fácilmente usando técnicas descritas en los subsiguientes ejemplos. Cuando el contenido en caucho se incrementa más allá del 15 ó el 16%, se experimentan dificultades de manipulación. Naturalmente, se dispone de otras técnicas, tales como
30. la inyección a presión en el molde, cuyas técnicas per-



1965

328098

- miten la polimerización de formas fundidas de copolímeros reforzados de estireno/acrilonitrilo que tienen un 20% ó más de caucho disperso. La presente invención se limita en sus aspectos preferidos, sin embargo, a
5. composiciones que tienen un máximo del 20% aproximadamente en peso de caucho disperso, basado en el copolímero de estireno/acrilonitrilo. Esto se debe a las insatisfactorias propiedades flexivas conseguidas con concentraciones superiores de caucho. Una concentración
10. máxima de caucho del 10% es particularmente preferida debido a la facilidad de fundición y moldeo, combinadas con la gama muy extensa y satisfactoria de propiedades mecánicas que pueden conseguirse en copolímeros reforzados de estireno/acrilonitrilo que tienen del 1 al 10%
15. de caucho disperso.
- Por conveniencia en la preparación de las composiciones reforzadas, es preferible la selección de un polímero de consistencia similar al caucho que sea soluble en el sistema monómero estireno/acrilonitrilo, si
20. bien pueden emplearse otros cauchos no completamente solubles, con algún sacrificio en la uniformidad del producto. Adecuados polímeros de consistencia similar al caucho incluyen a los cauchos de polibutadieno, poliisopreno, estireno/butadieno, caucho natural, caucho de acrilonitrilo/butadieno, de butadieno/vinilpiridina, de butadieno/estireno/vinilpiridina, de policloropreno, de isobutileno/isopreno, de etileno/acetato de vinilo, cauchos de acrilatos alquílicos, de etileno/propileno y de etileno/propileno/dieno conjugado. Ejemplos específicos de
25. polímeros de caucho que son especialmente satisfactorios
- 30.



328098-14-

- para uso en esta invención incluyen polibutadienos que tienen del 97 al 100% aproximadamente de insaturación teórica, calculada para el caucho; copolímeros de estireno/butadieno que tienen del 1 al 40% aproximadamente de estireno polimerizado; y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno que tienen hasta un 40% aproximadamente en peso de acrilonitrilo polimerizado. Son preferibles los polímeros de caucho anteriormente mencionados que contienen poco o ningún gel transversalmente enlazado.
- 5.
10. El caucho ha de dispersarse íntimamente por toda la composición reforzada. Para conseguir los máximos beneficios de esta invención, concretamente la elevación al grado óptimo de la resistencia y módulo flexivos, así como la resistencia a los impactos, en comparación con un copolímero de estireno/acrilonitrilo sin reforzar, es necesario que el caucho sea interpolimerizado en la cadena polímera. Una mezcla simple de los componentes/polímeros no producirá una combinación tan satisfactoria de propiedades mecánicas como un interpolímero del caucho y el copolímero de estireno/acrilonitrilo. Las mezclas de cauchos copolímeros sin interpolimerizar y reforzadas son sin embargo útiles para ciertas aplicaciones en las que la resistencia a los impactos no constituye una característica esencial. Por ejemplo, del 1 al 5% de un
- 15.
- 20.
25. caucho acrílico saturado, incapaz de una sustancial interpolimerización, es útil para controlar la viscosidad de la suspensión y comunica un mejor aspecto superficial a las láminas polímeras reforzadas. El retardamiento en la sedimentación del refuerzo desmenuzado en suspensiones y la mejora del aspecto superficial pueden conseguir
- 30.

328098<sub>15</sub> -

18



se también mediante el uso de cauchos dispersos no interpolimerizables y de otros polímeros, tales como el copolímero de estireno/acrilonitrilo, polistireno, metacrilato polimetílico, etc.

5. Los materiales rellenos inorgánicos útiles como agentes reforzadores incluyen a los que son sustancialmente insolubles en agua, es decir de una solubilidad inferior a 0,15 g por litro de agua. Tales materiales pueden seleccionarse entre una variedad de minerales, metales, óxidos metálicos, sales metálicas tales como aluminatos metálicos y silicatos metálicos, otros materiales silíceos y mezclas de ellos. Generalmente, los materiales que tienen o pueden adquirir una superficie alcalina tras su tratamiento con una base son más adecuados para nuestras composiciones polímeras reforzadas. Como los silicatos metálicos y materiales silíceos tienen ordinariamente o pueden adquirir fácilmente la deseada superficie alcalina, una mezcla preferida para su empleo en esta invención será una que contenga una proporción mayor, es decir superior al 50% en peso, de silicatos metálicos o materiales silíceos. Los materiales de tales características son preferidos debido a la facilidad con que pueden acoplarse al polímero. Sin embargo, pueden emplearse como componentes reforzadores otras sustancias tales como alúmina que estén acopladas a un copolímero de estireno/acrilonitrilo mediante el uso de superiores niveles de agentes acopladores, ya sea individualmente o preferiblemente combinados con otros minerales que sean más susceptibles de reaccionar con un acoplador, y más preferiblemente combinados en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



JUN. 1965

- proporciones menores, es decir en unos porcentajes inferiores al 50% del material inorgánico total. Un ejemplo de tal material útil en la producción del agente reforzador, con el que puede mezclarse alúmina, es el feldespato, un mineral cristalino ígneo que contiene aproximadamente un 67% de  $\text{SiO}_2$ , un 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un 13% de óxidos metálicos alcalinos y metálicos alcalino-térreos. El feldespato puede convertirse en uno de los preferidos agentes reforzadores de esta invención y también es útil una mezcla de feldespato y alúmina.
5. otros materiales particularmente preferidos para su conversión en agentes reforzadores son los que tienen una superficie alcalina tal como wollastonita, que es un metasilicato cálcico; el amianto, tal como el crisotilo, un silicato magnésico hidratado; la crocidolita y otros silicatos magnésicos-cálcicos. Otros materiales inorgánicos útiles que pueden convertirse en agentes reforzadores, incluyen al cuarzo y otras formas de sílice, tales como gel de sílice, vidrio molido, fibras de vidrio, cristobalita, negro de carbono, grafito, etc.; metales tales como aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc; óxidos metálicos tales como de aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc; fosfatos, sulfuros y sulfatos de metales pesados; y minerales y sales minerales tales como espodúmeno, mullita, mica, montmorilonita, caolinita, bentonita, hecterita, beridellita, atapulgita, grafito, crisolita, gra-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098 -17-



nate, saponita y hercinita.

- Si los copolímeros de estireno/acrilonitrilo reforzados han de emplearse en aplicaciones en las que sean sometidos a condiciones de elevada humedad, la elección de ciertos rellenos puede proporcionar composiciones que conserven sus propiedades mecánicas en un grado extraordinario. En general, los rellenos de los que no pueden extraerse componentes hidrolizables apreciables mediante la acción de agua hirviente, son los mejor adaptados a tales usos. Específicamente, el cuarzo es muy útil; la wollastonita y el feldespato son de un valor moderado; el carbonato cálcico no es recomendable. Pueden emplearse rellenos que no contengan apreciables materiales extraíbles para preparar composiciones dotadas de una preferida combinación de propiedades mecánicas, incluso después de cien horas de inmersión en agua hirviente.
- 5.
- 10.
- 15.

- El término "material inorgánico" o simplemente "inorgánico", empleados en esta descripción, se refieren a materiales rellenos normalmente sólidos, tales como los anteriormente ejemplificados. Debe destacarse que el negro de carbono y el grafito han sido enumerados como adecuados rellenos inorgánicos. El término "inorgánico", además de incluir a los materiales inorgánicos convencionales, agrupa también a los materiales que contienen carbono y que se caracterizan por la sustancial ausencia de enlaces entre carbono e hidrógeno, es decir que contienen menos de un 1% de hidrógeno, en peso. Particularmente preferido son los materiales silíceos inorgánicos que tienen o pueden adquirir una superficie al-
- 20.
- 25.
- 30.



- calina tras su tratamiento con una base y que tienen una estructura cristalina tridimensional, frente a una configuración cristalina bidimensional o plana. Estos materiales silíceos se caracterizan también por una naturaleza algo refractaria, con un punto de fusión superior a 800°C. aproximadamente, una dureza Moh de 4 por lo menos y una solubilidad en agua inferior a 0,1 g por litro. Ejemplos de materiales preferidos silíceos incluyen a minerales tales como feldespato, cuarzo, wollastonita, mullita, quianita, crisolita, cristobalita, crocidolita, silicato aluminico fibroso de fórmula  $Al_2SiO_5$ , espodúmeno y granate. Estos minerales son especialmente deseables para su empleo en composiciones copolímeras reforzadas de estireno/acrilonitrilo, por una serie de razones. Por ejemplo, proporcionan una composición con mejor resistencia a la abrasión, resistencia y módulo flexivos, resistencia y módulo tensiles, resistencia a los impactos, Índice de Resistencia, resistencia a la distorsión por calor y resistencia a la dilatación térmica, respecto a los rellenos arcillosos convencionales y pigmentos inorgánicos, tales como blanco. Además los minerales anteriormente descritos proporcionan niveles superiores de carga que los que pueden conseguirse con fibras de vidrio, lo que constituye una importante consideración económica. Además, estas suspensiones monómeras de estireno-acrilonitrilo elevadamente cargadas pueden fundirse directamente en una forma polimerizada final, eliminándose así varias operaciones de tratamiento necesarias con las composiciones reforzadas con fibras de vidrio.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- Anteriormente se han sugerido metales como adecuados agentes reforzadores. Además de proporcionar composiciones polímeras reforzadas de una elevada resistencia, el uso de ciertos metales tales como cobre, plata, hierro y otros, puede proporcionar ciertas ventajas auxiliares importantes. Unas concentraciones de moderadas a elevadas en metales pueden hacer a la composición polímera eléctricamente conductora, adecuado así la composición para una operación de electrogalvanizado en la que aquélla puede electrogalvanizarse con un delgado revestimiento de un metal tal como cromo, plata, oro, etc. O bien el uso de hierro o acero como agente reforzador puede proporcionar a la composición polímera propiedades magnéticas si las partículas están orientadas dentro de la composición.
- 5.
- 10.
- 15.

- La cantidad de agente reforzador a usar en la preparación de las composiciones polímeras puede variar dentro de una amplia gama, siendo limitado el contenido máximo principalmente por la capacidad del polímero de unirse al medio reforzador en una masa coherente. Técnicas ulteriormente descritas aquí nos han permitido preparar composiciones polímeras que contienen hasta un 90 ó un 95% en peso de agente reforzador.
- 20.

- El nivel inferior de concentración en agente reforzador es limitado sólo en la medida que sea necesaria para que haya suficiente material inorgánico presente para efectuar una mejora en las propiedades físicas o mecánicas de la composición polímera. Por consiguiente, pueden emplearse concentraciones inorgánicas tan bajas como del 25% ó menos, particularmente si la composición
- 25.
- 30.



ción acabada ha de extrusionarse en forma de filamento. Un límite inferior preferido para el agente reforzador, especialmente en el caso de composiciones moldeadas, es el 30% en peso de la composición total y más preferiblemente el 40% en peso, especialmente si se desean elevados valores de Índice de Resistencia. Unos valores adecuados para la concentración de agente reforzador en la composición acabada oscilan entre el 25 y el 90% aproximadamente, y preferiblemente entre el 40 y el 90%, y más preferiblemente aún entre el 50 y el 90% en peso. Objetos que no han de reelaborarse ulteriormente pueden prepararse con niveles superiores de agente reforzador.

La forma y tamaño de partículas del agente reforzador afectan a las propiedades mecánicas de la composición acabada. En un aspecto preferido de esta invención, el agente reforzador se mezcla con un monómero o prepolímero y ulteriormente se vierte en un molde, donde el polímero es formado y curado. En tal método, la viscosidad de la suspensión de monómero o prepolímero inorgánico constituye una limitación sobre la cantidad máxima de agente reforzador que puede utilizarse; es decir, una concentración demasiado elevada en material inorgánico produce mezclas demasiado viscosas para verterse en moldes. La limitación sobre concentración en material inorgánico impuesta por la viscosidad depende parcialmente de la forma del material inorgánico desmenuzado. Por ejemplo, unas partículas esféricas no incrementan la viscosidad aparente de la mezcla monómera tanto como materiales aciculares o fibrosos. Ajustando la forma de partícula de un reforzador y controlando así la viscosidad de la

328098



1965

- 21 -

- mezcla monómera, es posible preparar composiciones polí-  
meras vertibles o moldeables perfeccionadas que contie-  
nen una cantidad muy grande de agente reforzador. A con-  
centraciones en material inorgánico del 80% en peso o  
5. menos de la composición total, las formas de partícula  
especialmente convenientes son ordinariamente una mezcla  
de partículas granulares y aciculares con relaciones l/d  
comprendidas entre 3:1 y 20 ó 25:1, aproximadamente. Tam-  
bién son de valor los rellenos que tengan unas rela-  
10. ciones l/d comprendidas entre 2:1 y 1:15 ó 20. Como se  
explica anteriormente, si los rellenos en forma de  
placas se consideran como barras aplanadas, tendrán unas  
relaciones l/d inferiores a 1:1. Las proporciones para  
las formas de partículas pueden variar dentro del ámbito  
15. de esta invención entre 25:1 y 1:25 aproximadamente, y  
de modo preferible entre 15:1 y 1:1.

- Otro factor que tiene su efecto sobre el límite  
superior de concentración en material inorgánico es la  
distribución de tamaños de partículas de éste último.  
20. Una amplia distribución de tamaños de partículas propor-  
ciona una composición con una pequeña cantidad de vacíos  
o espacios entre las partículas, requiriendo así menos  
polímeros para llenar estos espacios y unir entre sí a  
las partículas. La adecuada combinación de las dos varia-  
25. bles de forma de partículas y distribución de tamaños  
permite preparar composiciones elevadamente reforzadas  
que contienen una proporción mayor de agente reforzador.

- La distribución de tamaños de partículas tiene  
su efecto sobre el grado de carga posible en material  
30. inorgánico. Generalmente, las partículas que pasan a



- través de una criba de 60 mallas son suficientemente pequeñas para emplearse en las composiciones de esta invención. Pueden usarse partículas tan grandes como de 1.000 micras (18 mallas) con éxito igual o casi igual, habiéndose empleado satisfactoriamente partículas tan pequeñas como de 0,5 micras pudiéndose emplear también partículas del orden de 0,2 a 0,4 micras. Más descriptivo de unas partículas adecuadas que los límites sobre el tamaño de las mismas, es una especificación de la distribución de tales tamaños. Una adecuada y amplia distribución de tamaños es como sigue:
- 5.
- 10.

- 100 % - 250 micras o menos (60 mallas)
- 90 % - 149 micras o menos (100 mallas)
- 50 % - 44 micras o menos (325 mallas)
- 10 % - 5 micras o menos.

Una distribución más estrecha, también adecuada para su uso en esta invención, es:

- 100 % - 62 micras o menos (230 mallas)
- 90 % - 44 micras o menos (325 mallas)
- 50 % - 11 micras o menos.
- 10 % - 8 micras o menos.

- 15.
- Una mezcla relativamente basta, útil en esta invención, presenta la siguiente distribución de tamaños de partículas:

- 100 % - 250 micras o menos (60 mallas)
- 90 % - 149 micras o menos (100 mallas)
- 50 % - 105 micras o menos (140 mallas)
- 10 % - 44 micras o menos (325 mallas)

328098

18 J



- 23 -

Una adecuada mezcla finamente dividida tiene la siguiente distribución de tamaños de partículas:

- 100 % - 44 micras o menos (325 mallas)
- 90 % - 10 micras o menos
- 50 % - 2 micras o menos.
- 10 % - 0,5 micras o menos.

- Estas cifras relativas a la distribución de tamaños de partículas no deberán considerarse como limitativas, puesto que serán también útiles proporciones de distribución más amplias y más estrechas, así como composiciones más bastas y más finas. Estas cifras tienen más bien una finalidad representativa de ilustraciones de composiciones inorgánicas adecuadas para su empleo en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas. Como ejemplo de la variedad de tamaños de partículas que pueden emplearse en nuestras composiciones polímeras reforzadas, pueden incorporarse también agregados grandes de unos 25,4 milímetros o más de diámetro en la matriz polímera, para la obtención de efectos especiales. Ejemplos de ellos incluyen al vidrio molido, gránulos para techumbres, virutas de cuarzo, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los agentes reforzadores cumplen una doble función en las composiciones acabadas. Dependiendo del material seleccionado, pueden servir de aditivo económico al polímero, disminuyendo así el costo del producto final. En segundo lugar, y lo que es más importante, estos materiales inorgánicos, cuando se unen al polímero a través de un agente acoplador, producen composiciones de propiedades físicas muy superiores a las de los polí-
- 20.
- 25.



meros sin reforzar, permitiendo así su uso en aplicaciones hasta ahora inadecuadas para los polímeros sin reforzar.

5. Para conseguir los beneficios de esta invención, concretamente la producción de composiciones polímeras elevadamente reforzadas y fácilmente fundibles o moldeables, además de unos costos inferiores, a partir de cargas elevadas de agentes reforzadores, es necesario que el agente reforzador sea de forma sustancialmente granular o acicular en lugar de fibrosa. Generalmente, las partículas reforzadoras deberán tener una relación entre longitud y diámetro de hasta 25:1, preferiblemente 20:1 y más preferiblemente de 3:1 a 15:1, aproximadamente.
10. Sin embargo, puede incorporarse una pequeña cantidad de material fibroso en un sistema polímero si la cantidad de material granular o acicular se reduce en cierto grado proporcionalmente mayor. Por ejemplo, puede incorporarse del 3 al 4% en peso, basado en la composición reforzada total de fibras de vidrio de 12,7 milímetros de longitud aproximadamente, en una suspensión monómera que contenga aproximadamente del 50 al 55% en peso de feldespato granular. La suspensión resultante puede verterse aproximadamente con la misma facilidad que una suspensión monómera que contenga sólo un 65% en peso de feldespato granular.
15. Como variante, si no se requiere una capacidad de vertido, pueden incluirse cantidades mayores de material fibroso en la composición, reforzándose así el producto final en un grado mayor aún.
20. El material inorgánico fibroso más comúnmente empleado es el constituido por partículas fibrosas de vi-
- 25.
- 30.

328098

- 25 -



- drio silíceo. Estas fibras se incorporan con gran facilidad en las composiciones polímeras cuando se cortan en hebras de 2,54 a 76,2 milímetros de longitud aproximadamente y luego se añaden a una mezcla de prepolímero y acoplador como partículas disgregadas o se les da la forma de una esterilla sobre la que se vierte el prepolímero antes de la polimerización. Estos métodos de incorporación de fibras de vidrio son conocidos en el arte y se mencionan aquí para demostrar que los polímeros granularmente reforzados de esta invención pueden reforzarse adicionalmente mediante incorporación de materiales fibroso de acuerdo con técnicas conocidas en el arte o de acuerdo con el procedimiento aquí descrito como aplicable a agentes reforzadores granulares.
- 5.
- 10.
15. Después de seleccionarse una distribución óptima de tamaños de partículas del agente reforzador para un sistema polímero particular, puede comprenderse la posibilidad de alcanzar un límite superior de agente reforzador, en cuyo punto la composición se torna demasiado viscosa para verterse en un molde. La viscosidad de las suspensiones de monómero-material inorgánico puede reducirse mediante surfactantes. Una viscosidad disminuída permite la formación de un acabado mas fino y liso en el producto final. Ocasionalmente, una composición acabada, con un elevado contenido en agente reforzador, por ejemplo superior al 70%, puede tener una textura granular o basta y puede contener incluso huecos o espacios abiertos debido a la incapacidad de la mezcla viscosa para fluir conjuntamente por completo antes de la polimerización. La adición de un agente de acción super
- 20.
- 25.
- 30.



1965

- ficial elimina este problema y produce un acabado liso y atractivo en las composiciones elevadamente reforzadas. Si un acabado liso no constituye una característica necesaria para ciertas aplicaciones, entonces una disminución en la viscosidad permite la incorporación de grandes cantidades de agentes reforzadores en la alimentación monómera. Pueden emplearse agentes de acción superficial aniónicos, catiónicos o no iónicos para reducir la viscosidad de la suspensión, habiéndose empleado satisfactoriamente materiales tales como estearato de cinc, haluros trimetilamónicos de cadena alquílica larga y condensados de óxidos alquilénicos de compuestos carbónicos de cadenas largas.
- 5.
- 10.

- Un material esencial en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas es el agente de acoplamiento que une el material inorgánico al polímero. Un agente de acoplamiento puede caracterizarse por sus grupos funcionales, en los que un grupo es capaz de reacción química con uno por lo menos de los monómeros durante la polimerización, y un grupo por lo menos es capaz de reacción con el agente reforzador. El agente de acoplamiento ha de contener un grupo orgánico que tenga un enlace doble de carbono a carbono y por lo menos un grupo hidrolizable capaz de reacción con la superficie del agente reforzador inorgánico. No se ha establecido de modo concluyente que ocurra una reacción química entre el monómero en polimerización y el acoplador. Pero los acopladores que tienen grupos funcionales de los que cabría esperar se interpolimerizaran con un monómero en polimerización o reaccionasen con un polímero polimerizado,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

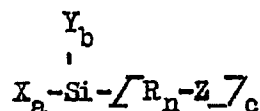


- proporcionan composiciones dotadas de excelentes propiedades, en tanto que los acopladores que no contienen tales grupos funcionales proporcionan generalmente composiciones dotadas de inferiores propiedades. El material inorgánico y el acoplador se unen combinándolos en ausencia o presencia de un disolvente para el acoplador, tal como agua, alcohol, dioxano, etc. Presumiblemente, el grupo hidrolizable del acoplador que reacciona con grupos hidroxilos ligados se fija a la superficie alcalina
5. de los materiales inorgánicos. Teóricamente, se encuentran presentes, o pueden formarse, grupos hidroxilos sobre la superficie de muchas sustancias metálicas y silíceas, proporcionando así un lugar disponible para la reacción con un grupo hidrolizable de un acoplador. Esta teoría de la disponibilidad de grupos hidroxilos sobre una superficie inorgánica puede explicar por qué muchos <sup>que</sup> minerales/contienen silicio son preferidos agentes reforzadores y por qué los agentes acopladores a base de silicio son particularmente preferidos para su empleo
10. con los minerales silíceos, es decir los grupos silanos del acoplador  $-\overset{|}{\text{Si}}-(\text{OR})_3$  reaccionan con los grupos silanoles del material inorgánico,  $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{OH}$ , produciendo el enlace siloxano muy estable,  $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\overset{|}{\text{Si}}-$ . Si la anterior teoría es exacta, el enlace químico del acoplador al material inorgánico se consigue en las composiciones de
15. la presente invención. Pueden avanzarse otras teorías que niegan la existencia de verdaderos enlaces covalentes entre material inorgánico y acoplador. Independientemente de cualquier explicación teórica aquí avanzada, a la que no pretendemos limitarnos, el acoplador se fija
- 20.
- 25.
- 30.



- al material inorgánico mediante contacto de las dos sustancias. La mezcla es subsiguientemente secada de modo preferible, aunque no necesariamente. Se obtiene así una unión entre el material inorgánico y el acoplador. La
5. reacción entre material inorgánico y acoplador puede efectuarse separadamente y añadirse luego al monómero el producto de adición del material inorgánico y el acoplador, o bien <sup>puede</sup> efectuarse la reacción en presencia del monómero y secarse la mezcla completa para separar los
10. productos de reacción volátiles y los disolventes, si se usan. Preferiblemente, se aplica calor a un producto de adición entre acoplador y material inorgánico para incrementar el grado de unión.

15. Como se indica anteriormente, los agentes acopladores silanos son preferidos para su empleo en esta invención, especialmente si se desea en la composición acabada una excelente combinación de propiedades mecánicas. Los agentes acopladores silanos preferidos se caracterizan por la fórmula:



20. en la que X es un radical hidrolizable capaz de reacción con la superficie de un material inorgánico, siendo ejemplos del mismo los halógenos, y radicales alcoxi los, cicloalcoxi los, ariloxi los, alcoxicarboni los, aril oxicarboni los, carboxilatos alquílicos, carboxilatos
25. arílico y radicales hidroxili los, en los que los grupos

328098 18 1965



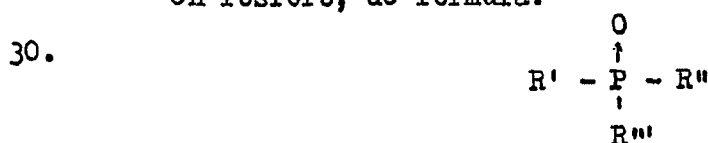
- 29 -

- que contienen carbono tienen ordinariamente 8 ó menos átomos de carbono, Y es un radical hidrocarbilo, R es un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, Z es un radical interpolimerizable con estireno o acrilonitrilo o reactivos con un copolímero de estireno/acrilonitrilo, siendo ejemplos los radicales vinilos, alilos, acriloxilos, metacriloxilos, estirilos, cianoalquencilos y otros radicales etilénicamente insaturados, n es un número entero de 0 a 1, g es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, o es un número entero de 1 a 3 y la suma de  $a + b + c$  es igual a 4. Particularmente preferidos son los agentes acopladores de la fórmula anterior, en la que el número entero g es 3, b es 0, c es 1, n es 1, X es un radical alcóxido que tiene hasta 4 átomos de carbono, Z es un grupo metacrilóxido, es decir  $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO} -$  y R es un radical alquileo que tiene de 3 a 18 átomos de carbono aproximadamente. La función de los grupos Z y X ha sido explicada ya. El grupo alquileo en las versiones preferidas de nuestros agentes acopladores sirve de puente entre el grupo reactivo con el polímero y el grupo silano del acoplador. El puente alquilénico se encuentra ordinariamente presente en un agente acoplador debido a la estabilidad adicional con que contribuye al agente acoplador. Además, al aproximarse el número de átomos de carbono en la cadena alquilénica del acoplador a 10 ó 12 átomos, el acoplador funciona también como reductor de la viscosidad, permitiendo así cargas superiores de agente reforzador inorgánico respecto a las que pueden utilizarse con acopladores que tienen radicales al-

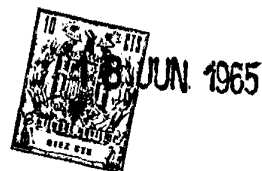


- quilénicos de cadenas mas cortas. El grupo Y puede ser cualquier grupo hidrocarbilo; la función del grupo Y puede consistir en modificar el grado de unión entre polímero y material inorgánico, regular la viscosidad de la suspensión monómera, o bien no necesita cumplir ninguna función en absoluto en las composiciones poliméricas. Su presencia puede deberse a una necesidad o conveniencia de usar un reactivo silano sustituido con hidrocarbilo en la síntesis de un acoplador silano. Preferidos grupos hidrocarbilos, cuando se usan, frecuentemente son los radicales alquilos de cadena corta que tienen hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos de acopladores silanos sugeridos incluyen los siguientes: Viniltrietoxisilano,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ; vinilmetildiclorosilano,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ; beta-(metildifluorsilil)acrilato metílico,  $(\text{F})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}=\text{CHCOOCH}_3$ ; metacrilato 2-trimetoxisililetílico,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; metacrilato 3-trietoxisililpropílico,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; acrilato 4-triclorosililbutílico,  $(\text{Cl})_3\text{SiC}_4\text{H}_8\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ; metacrilato 6-triciclohexiloxisililhexílico,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_{12}\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; metacrilato 11-trimetoxisililundecílico,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; acrilato 18-trietoxisililoctadecílico,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{36}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ; acrilato 18-triacetoxisililoctadecílico,  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{36}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ; estireno p-(3-trimetoxisililpropílico),  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$  y beta-(6-triclorosililhexil)acrilonitrilo,  $(\text{Cl})_3\text{SiC}_6\text{H}_{12}\text{CH}=\text{CHCN}$ .

Otra clase de agentes acopladores son los basados en fósforo, de fórmula:



328098 - 31 -



5. en la que R' es un grupo reactivo con el material inorgánico equivalente al grupo X de los compuestos silanos, R'' es un grupo reactivo con el polímero equivalente al grupo -R<sub>n</sub>-Z de los compuestos silanos, y R''' es un grupo no reactivo equivalente al grupo Y de los compuestos silanos o su equivalente del grupo R' o R'' de los presentes compuestos. Específicos compuestos ilustrativos adecuados para su empleo en la invención <sup>evidentes</sup> resultarán con referencia a la copendiente solicitud estadounidense nº 333.630, depositada el 26 de diciembre de 1963.

10. Otros compuestos útiles como acopladores incluyen a los compuestos de cromo acoplejados que contienen grupos funcionales equivalentes a los grupos X y Z de los compuestos silanos. Ejemplos de estos compuestos de cromo, denominados también complejos Werner, incluyen al cloruro crotonoatocromico, cloruro sorbatocromico, hidróxido metacrilatocromico y metóxido acrilonitrilocromico.

15. La cantidad de acoplador con que se trata el material inorgánico es relativamente pequeña. Tan solo un gramo de agente acoplador por 1000 gramos de agente reforzador produce una composición polimera de propiedades físicas superiores a las de una composición polimera que contenga un relleno sin tratar. Generalmente, cantidades de acoplador del orden de 2,0 a 20,0 gramos por 1.000 gramos de agente reforzador han resultado ser muy satisfactorias, aunque también pueden emplearse cantidades superiores a las indicadas. Varias de las composiciones de esta invención se caracterizan por propiedades mecánicas superiores a las de composiciones relacionadas del arte anterior. Es práctica aceptada incrementar el módulo de
- 20.
- 25.
- 30.



- elasticidad de Young de un polímero rellenándolo con un material inorgánico desmenuzado. Sin embargo, las resistencias flexiva y tensil son comprometidas, como asimismo la resistencia a los impactos. Para muchos usos, lo que se requiere no es una mejora en una propiedad a expensas de otra, sino mas bien una mejora en una combinación de propiedades. La combinación de propiedades que haya de acentuarse para una determinada mejora, depende de los usos previstos para el producto final. Para usos tales como muebles, componentes de mobiliario, componentes de automóviles, alojamientos de equipos, paneles de construcción y otras aplicaciones en las que las resistencias y módulos tensil y flexiva y la resistencia a los golpes sean factores importantes, un valor útil para separar materiales adecuados de materiales inadecuados, es el Índice de Resistencia. Este índice es una propiedad de un material que se basa en la relación entre la resistencia flexiva y la resistencia a los impactos del mismo. Generalmente, cuanto más elevado sea el Índice de Resistencia de una composición, mas valiosa será ésta para varios de los usos anteriormente citados. El Índice de Resistencia es el producto de la resistencia a los impactos Izod con muesca y el cuadrado de la resistencia flexiva, haciéndose referencia aquí al mismo por la anotación abreviada  $S^2I$  (resistencia<sup>2</sup>.impacto). Composiciones particularmente preferidas para diversos usos intensos se caracterizan además por un módulo flexivo de  $0,56 \cdot 10^5$  kg/cm<sup>2</sup> por lo menos. La resistencia y el módulo flexivos se miden como se describe en ASTM D-790; la resistencia a los impactos Izod con muesca se mide como se
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328098

- 33 -

10 JUN 1959



describe en ASTM D-256, procedimiento A.

- Como catalizadores para inducir la reacción de polimerización, puede emplearse cualquier compuesto que genere radicales libres bajo las condiciones de reacción, aunque son preferibles los compuestos peroxilos. Clases específicas de compuestos que pueden emplearse incluyen a los peróxidos, tales como el peróxido di-acetflico, peróxido acetil-benzoflico, peróxido dipropionflico, peróxido de dilauroilo, peróxido de benzoilo, peróxido dimetflico, peróxido dietflico, peróxido dipropflico, peróxido de tetralina, peróxido de ciclohexano, peróxido de acetona; hidroperóxidos tales como de ciclohexilo, de cumeno, de t-butilo, de metilo-ciclohexilo; derivados de la hidrazina, tales como hidrocloruro de hidrazina, sulfato de hidrazina, dibenzoilhidrazina, diacetilhidrazina, yoduro trimetilhidrazónico; óxidos aminos, tales como óxidos de piridina, óxido de trimetilamina, óxido de dimetilamilina; persulfatos, perboratos y percarbonatos metálicos alcalinos y amónicos; compuestos que contengan el grupo  $>C=N-$  y derivados de cetaldonas, es decir una cetona o aldehído, tales como las azinas (que contienen el grupo  $>C=N-N=C<$ ), por ejemplo benzalazina, heptaldazina y difenilcetazina; oximas (que contengan el grupo  $>C=NOH$ ), tales como oxima d-alcanforada, oxima acetónica, dioxima alfa-bencflica, butiraldoxima, oxima alfa-benzofínica, dimetilglioxima; hidrazonas (que contengan el grupo  $>C=N-N<$ ), tales como fenilhidrazona benzaldehídica, fenilhidrazonas de ciclohexanona, ciclopentanona, acetofenona, metona, alcanfor y benzofenona; semicarbazonas (que contengan el grupo  $>C=N-$



- NHCONH<sub>2</sub>), tales como semicarbazonas de acetona, metil-  
 -etil-cetona, dietilcetona biacetilica, ciclopentanona,  
 ciclohexanona, acetofenona, propiofenona, alcanfor y  
 benzofenona; bases Schiff (que contengan el grupo
5. >C=N-), tales como benzalanilina, benzal-p-toluidina,  
 benzal-o-toluidina, derivados benzaldehídos de metilami-  
 na, etilamina y heptilamina, anilos y compuestos análo-  
 gos de otras aminas, tales como anilo acetaldehídico,  
 anilo isobutiraldehídico, anilo heptaldehídico, etc.;
10. oxígeno y los productos de reacción de compuestos orga-  
 nometálicos tales como alquilos de boro, alquilos de cad-  
 mio, alquilos de cinc, alquilos de aluminio y plomo te-  
 traetilo, etc., con oxígeno.
15. Estos catalizadores se usan generalmente en pro-  
 porciones del 0,001 al 0,5% en peso, basado en el total  
 de los reactivos. Aunque generalmente no es necesario,  
 para alcanzar unos ritmos de reacción extremadamente  
 elevados o para otros fines especiales, pueden emplear-  
 se cantidades mayores aún de catalizadores. Por ejemplo,  
 20. pueden emplearse proporciones que lleguen hasta el 1% o  
 incluso el 5% como límite superior.
25. Sistemas catalizadores preferidos para la prepa-  
 ración de las composiciones polímeras reforzadas se ob-  
 tienen mediante la rápida descomposición catalítica de  
 compuestos peroxigenados. Puede usarse cualquier mate-  
 rial que active a un material liberador de radicales  
 libres dentro de un tiempo comparativamente corto. Por  
 ejemplo, puede usarse un trihidrocarbóilo de boro, BR<sub>3</sub>,  
 para activar a un compuesto peroxigenado a fin de pro-  
 30. ducir composiciones polímeras útiles. La actividad del

328098

- 35 -

18



componente  $BR_3$  es modificada por el efecto acomplejador de un compuesto amino, así como por la adecuada selección de los radicales R en el  $BR_3$ .

5. Compuestos que pueden emplearse como activadores incluyen a los hidruros de boro (boranos) y boranos sustituidos, tales como borano, diborano, triborano, tetraborano, trimetilborano, trietilborano, tripropilborano, triexilborano, trioctilborano, tridecilborano, tri-tridecilborano, triciclohexilborano, trifenilborano, 10. tribencilborano, trifenetilborano, tri-monometilbencilborano y tri-tolilborano. Nosotros preferimos emplear un trialquilborano de fórmula  $BR_3$ , en la que R es un grupo alquilo de 1 a 14 átomos de carbono aproximadamente. Los 15. compuestos de boro pueden complejarse con un agente complejador básico que tenga una constante de ionización de  $10^{-5}$  a  $10^{-11}$  aproximadamente, y preferiblemente de  $10^{-7}$  a  $10^{-10}$ . Particularmente preferidos son los compuestos 20. aminos que tienen una constante de ionización comprendida entre  $10^{-7}$  y  $10^{-10}$ , siendo un ejemplo notable la piridina. Otras aminas adecuadas que pueden usarse incluyen a 25. la metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dimetilbutilamina, n-octilamina, las picolinas, anilina, dimetilani- 30. lina, las toluidinas, trietilendiamina y mezclas de varias aminas diferentes. La relación molar entre amina y compuesto de boro es del orden de 0,1:2 a 10:1 y pregeri- blemente de 0,5:1 a 2:1. El sistema catalizador, un agente acomplejador y trialquilborano con compuesto peroxigenado, permite una rápida reacción de polimerización para una elevada conversión, sin los riesgos de una reacción de tipo incontrolable. Aunque nosotros preferimos emplear

328098  
- 36 - 98 JUN



una amina como agente acoplenjador para el trialkuilbo-  
rano, pueden emplearse también otros compuestos para  
este fin, tales como tetrahidrofurano y trifenilfosfina.  
Para ciertas aplicaciones, pueden emplearse oxígeno o  
aire en lugar del compuesto peroxigenado.

5.

También pueden emplearse otros sistemas cataliza-  
dores en la preparación de las composiciones reforzadas,  
aunque su uso requiere generalmente una temperatura de  
polimerización superior y/o mayores tiempos. Estos sis-  
temas incluyen dimetilamilina/peróxido de benzoilo,  
N,N-dimetil-p-toluidina/peróxido de benzoilo y naftena-  
to de cobalto/dimetilanilina/peróxido de metil-etil-ce-  
tona.

10.

Las composiciones polímeras reforzadas de esta  
invención pueden prepararse mediante una técnica de fu-  
sión rápida. Mediante este procedimiento, se carga en  
un molde una mezcla fluida que contiene monómero, agente  
reforzador, agente acoplador y catalizador, retirándose  
del molde al cabo de poco tiempo un producto sólido con-  
figurado. El sistema es adaptable a una rápida polimeri-  
zación controlada para producir formas completas a tem-  
peraturas y presiones moderadas. Otras técnicas de tra-  
tamiento aplicables a las composiciones reforzadas de  
esta invención incluyen el moldeo por compresión, el  
moldeo por transferencia, el moldeo por inyección y la  
fundición rotatoria y centrífuga.

15.

20.

25.

En sus aspectos mas amplios, el presente proce-  
dimiento inventivo comprende la reacción de un agente  
acoplador previamente descrito con detalle, con un ma-  
terial inorgánico para formar un producto de adición de

30.

328098

- 37 -



- material inorgánico-acoplador, efectuándose luego una polimerización de un estireno y acrilonitrilo en presencia del citado producto de adición para preparar un copolímero estireno-acrilonitrilo adherentemente unido
5. al producto de adición material-inorgánico-acoplador. El acoplador puede ser previamente reaccionado con el material inorgánico antes de la polimerización de la mezcla monómera (como ampliamente se describe en algunos de los subsiguientes ejemplos) o bien puede mezclarse
10. se toda la mezcla de material inorgánico, acoplador y monómero con otra antes de la polimerización del monómero o después de la polimerización del polímero. La reacción sustancial entre acoplador y material inorgánico puede ayudarse mediante aplicación de calor entre
15. 90 y 100°C antes de la iniciación. Cuando se usa la mezcla de estireno/acrilonitrilo como disolvente dispersante, una técnica satisfactoria para conseguir una buena reacción entre acoplador y material inorgánico comprende la adición del acoplador al monómero, la adición del
20. material inorgánico a la mezcla, una minuciosa agitación y calentamiento a 100°C para separar agua y algunos monómeros, enfriamiento de la suspensión resultante a 25°C, compensación de los monómeros a las concentraciones originales, adición de iniciador, y de acelerador si se desease, y vertido en un molde.
- 25.

La polimerización de los monómeros de estireno y acrilonitrilo puede efectuarse usando una amplia gama de temperaturas de polimerización, presiones y tiempos, dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas,

30. del tipo de sistema catalizador empleado y de los valo-



- res seleccionados para las demás condiciones de la polimerización. Las temperaturas pueden oscilar entre  $20^{\circ}\text{C}$  ó menos y  $100^{\circ}\text{C}$  ó mas. Si se emplean temperaturas superiores a  $70$  ó  $75^{\circ}\text{C}$ , la polimerización deberá efectuarse en un recipiente cerrado bajo presión, para evitar la volatilización del acrilonitrilo. Las presiones pueden variar entre 760 mm de Hg o menos y varias atmósferas. Los tiempos de polimerización pueden ser tan pequeños como de 1 ó 2 minutos o tan largos como de varias horas.
- 5.
- 10.
- Según sea la técnica utilizada en el procedimiento, es posible preparar composiciones polímeras con grados variables de enlace transversal o sin ningún grado sustancial de tal enlace. La reacción in situ de acoplador y material inorgánico en presencia de los monómeros o la reacción previa de acoplador y material inorgánico antes de su adición a los monómeros, pueden tener por resultado un polímero suficientemente lineal para permitir un satisfactorio moldeo por inyección. La combinación in situ de material inorgánico, acoplador y monómero, simultáneamente con la polimerización del monómero, tiene por resultado una composición suficientemente ligada en sentido transversal para impedir su subsiguiente moldeo por inyección en artículos adecuados.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Con relación a la mezcla del caucho, pueden utilizarse dos técnicas básicas, el mezclado mecánico y el mezclado por polimerización. Para conseguir una buena composición copolímera de estireno/acrilonitrilo reforzada con caucho y mecánicamente mezcladas, se pueden mezclar conjuntamente un polímero de caucho y la compo-

328098

- 39 -



- sición reforzada en algún dispositivo tal como unos rodillos de molino calentados, para obtener una mezcla homogénea que pueda moldearse subsiguientemente por inyección o por compresión en su forma final. El mezclado por polimerización puede efectuarse realizando la copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia del polímero de caucho. Una de las principales ventajas del mezclado por polimerización es la superior dispersión del caucho en copolímero que puede conseguirse. Además, si se usa un caucho insaturado, puede efectuarse una interpolimerización sustancial de polímero de caucho y monómeros en polimerización, modificándose así las propiedades mecánicas mas eficazmente aún que con un caucho no polimerizable.
15. Las composiciones reforzadas pueden prepararse también componiendo la resina sin rellenar con material inorgánico y el acoplador. La composición puede efectuarse de manera convencional en rodillos de molino, en una mezcladora Banbury, seguido de molido, o en otros dispositivos mezcladores capaces de proporcionar el grado requerido de mezclado. El grado de mezclado se define mejor como el necesario para obtener las propiedades deseadas. La temperatura, la velocidad relativa de los rodillos del molino o de la pala mezcladora, la presión, el tiempo, la cantidad de rellenador y la composición de la resina, son algunas de las variables que afectan a la composición acabada. El uso de rodillos de molino para componer un copolímero de estireno/acrilonitrilo
- 20.
- 25.
30. 76:24 con suficiente cuarzo tratado con acoplador para



18 JUN 1965

5. producir una composición que contenga un 65% en peso de material inorgánico, unas temperaturas en los rodillos de 175 y 185°C para los rodillos frontales y posteriores, respectivamente, y un tiempo de molido de 10 minutos, producen una composición dotada de unas propiedades mecánicas aproximadamente comparables a las de composiciones preparadas mediante polimerización de los monómeros en presencia del rellenedor.

10. Las desusadas propiedades de las composiciones polímeras reforzadas sugerirán muchos usos de estos materiales a los expertos en el arte. Como puede obtenerse una superficie dura y lisa con una técnica de fusión simple, pueden prepararse cubiertas o remates para mesas y mostradores, así como remates para mesas de billar y cubiertas para suelos y paredes. Las suspensiones polimerizadas pueden utilizarse para preparar fundiciones rotatorias a fin de obtener formas complicadas y para fundiciones centrífugas de tuberías y revestimientos para las mismas. Las suspensiones pueden modificarse también para formar mezclas tixotrópicas para piezas moldeadas por superposición. Pueden prepararse polvos de una fundición, para moldeo o sinterización.
- 15.
- 20.

25. A fin de ilustrar algunos de los diversos aspectos y ventajas de la invención, se ofrecen seguidamente ejemplos representativos. Se entenderá, naturalmente, que pueden introducirse variaciones en los reactivos y en las condiciones de los ejemplos, sin apartarse de la invención.

#### EJEMPLO I

30. En un recipiente de reacción se mezclan conjunta-

328098

- 41 -



- mente, en el órden indicado, 314 gramos de estireno, 99 gramos de acrilonitrilo, 5,3 gramos de metacrilato trimetoxisililpropílico, 17,1 gramos de un producto de adición de nonilfenol-óxido etilénico (Tergitol NP-27), 8,1 gramos de una solución al 50% de peróxido de bencilo en fosfato tricresílico y 824 gramos de wollagtonina. Después de aplicar un vacío durante 5 minutos para separar aire, se vierte la suspensión líquida en un molde precalentado a 65°C. Esta temperatura de 65°C se mantiene durante 20 horas, al cabo de cuyo tiempo se enfría el molde y se retira el polímero. La composición acabada contiene un 65% de material inorgánico. Las propiedades mecánicas se indican mas adelante en la tabla I.

15.

#### EJEMPLO II

- Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo I, con la excepción de añadirse el metacrilato de trimetoxisililpropilo a la wollastonita antes de su incorporación en la suspensión monómera. La reacción de acoplador y mineral se efectúa de la siguiente manera. Se disuelve el acoplador en un litro de metanol y se añade a la wollastonita. Después del mezclado, se evapora el metanol y se calienta la wollastonita tratada a 240°C durante 1 hora y 15 minutos. Después de enfriarse, se muele el mineral para deshacer el agregado formado durante la operación de tratamiento. El mineral tratado se añade luego a la suspensión monómera, que es seguidamente vertida y polimerizada. Los resultados se indican en la tabla I.

EJEMPLO III

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 2, con la excepción de usarse 8,3 g de acoplador en lugar de los 5,3 g usados en los ejemplos 1 y 2, para proporcionar una composición provista de un agente reforzador tratado con un 2% de acoplador en lugar del 1,3% usado en los ejemplos 1 y 2. Los resultados se indican en la tabla I.

Asimismo se señalan en la tabla I datos comparativos sobre tres composiciones copolímeras relacionadas de estireno/acrilonitrilo. La composición A es un copolímero de estireno/acrilonitrilo sin rellenar ni reforzar (S/AN) preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de no usarse material inorgánico (I) ni agente acoplador (C). La composición B se prepara de acuerdo con el ejemplo 1, con la excepción de que no se utiliza material inorgánico. La composición B difiere de la A en que la primera tiene un agente acoplador. La composición C se prepara de acuerdo con el ejemplo 1, con la excepción de que no se emplea acoplador, simplemente un relleno inorgánico.

Se miden las resistencias y módulos flexivos de acuerdo con el ensayo ASTM D-790. Las resistencias a los impactos se miden de acuerdo con el ensayo ASTM D-256.

# 328098

- 43 -



TABLA I

Tipo de com posición	A	B	C	1	2	3
	S/AN	S/AN/C	S/AN/I	S/AN/I/C	S/AN/I-C	S/AN/I-C
Resistencia flexiva kg/cm <sup>2</sup>	738,2	731,2	464	984,3	1027	1125
Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup>	0,33.10 <sup>5</sup>	0,33.10 <sup>5</sup>	0,11.10 <sup>6</sup>	0,11.10 <sup>6</sup>	0,09.10 <sup>6</sup>	0,12.10 <sup>6</sup>
Resistencia a los impactos Izod con mues- ca, kg.m/mm de muesca corregi- da por lanza- miento	40,4.10 <sup>-5</sup>	39.10 <sup>-5</sup>	31,2.10 <sup>-5</sup>	59,8.10 <sup>-5</sup>	39.10 <sup>-5</sup>	59,8.10 <sup>-5</sup>
Índice de resis- tencia s <sub>21</sub> .	7,5.10 <sup>5</sup>	4,1.10 <sup>5</sup>	1,3.10 <sup>5</sup>	11,7.10 <sup>5</sup>	8,3.10 <sup>5</sup>	15,3.10 <sup>5</sup>

La observación de los datos revela el real efecto sinérgico conseguido por la combinación de material inorgánico y acoplador en un copolímero de estireno/acrilonitrilo. La adición de acoplador solamente al copolímero tiene sólo por resultado cierto deterioro de las propiedades (resistencia a los impactos). La adición de material inorgánico solamente, tiene por resultado un material quebradizo y rígido. La combinación de material inorgánico con acoplador en combinación química con las moléculas polímeras, proporciona sin embargo una notable mejora en las propiedades flexivas, con poca o ninguna pérdida de resistencia a los impactos. Además, la combinación de valores de módulo flexivo e Índice de Resistencia indica que el refuerzo de resinas de estireno/acrilonitrilo de acuerdo con las enseñanzas de esta in-

5.

10.

15.



- vención proporciona unas composiciones muy superiores a las del arte anterior. El ejemplo 3 demuestra que pueden mejorarse las propiedades flexivas variando la concentración de acoplador del 1,3 al 2% en peso del material inorgánico.
- 5.

#### EJEMPLO IV

- Se muele el polímero producido en el ejemplo 3 a un polvo basto y se moldea por inyección en una máquina Watson-Stillman de 28,3 gramos, usando una temperatura en el cilindro de 260°C, una temperatura en el molde de 65°C y un ciclo de moldeo de 20 segundos. El material pudo moldearse por inyección, Las propiedades mecánicas se indican en la tabla II. Como comparación, la composición del ejemplo 1 no pudo moldearse por inyección en un artículo acabado.
- 10.
- 15.

#### TABLA II

Composición	3	4	1
Tipo	Fundido	Moldeado por inyección	
Resistencia flexiva kg/cm <sup>2</sup>	1125	836,6	No puede moldearse por inyección
Módulo flexivo Kg/cm <sup>2</sup>	1,2.10 <sup>5</sup>	1,0.10 <sup>5</sup>	
Resistencia a los impactos			
Corregida	.23	.14	
Sin corregir	.41	.33	
Indice de resistencia, s <sub>T</sub> <sup>2</sup> en kg <sup>3</sup> /cm <sup>4</sup>	15,3.10 <sup>5</sup>	5,2.10 <sup>5</sup>	

328098

- 45 -



18 JUN 1957

Aun cuando las propiedades de la muestra moldeada por inyección se han deteriorado notablemente, son todavía superiores al polímero sin reforzar (A) o a las del polímero relleno (C).

5.

EJEMPLO 5

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de omitirse el dispersante no iónico (Tergitol NP-27) y ajustarse el contenido en wollastonita en el 60% en peso de la composición total.

10.

Las propiedades mecánicas se miden de manera similar a las mediciones obtenidas sobre las composiciones de los ejemplos 1 y 3. Todas las composiciones (de los ejemplos 1, 3 y 5) se pusieron luego en agua hirviendo durante 24 horas y se volvieron a ensayar seguidamente para determinar su sensibilidad a unas condiciones de humedad y temperatura elevadas. Los resultados se indican en la tabla III.

15.



TABLA III

Composición	0	1	3	5
Tipo	S/AN/I	S/AN/I/C	S/AN/I-C	S/AN/I/C
Adición de tergitol	Si	Si	Si	No
% en peso de wollastonita	65,3	65,0	65,3	60,0
Resistencia flexiva kg/cm <sup>2</sup>				
Antes de la ebullición	464	984,3	1125	942,1
Después de la ebullición	400,8	878,8	984,3	956,2
Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup>				
Antes de la ebullición	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^5$
Después de la ebullición	$1,01 \cdot 10^5$	$1,00 \cdot 10^5$	$0,94 \cdot 10^5$	$1,00 \cdot 10^5$
Resistencia a los impactos, Izod con muesca en kg. $\frac{m}{mm} \cdot 10^{-3}$				
Antes de la ebullición	0,6-1,6	1,2-2,3	1,2-2,2	1,5-2,4
Después de la ebullición	0,7-1,7	0,6-1,6	1,2-2,3	0,9-2,0
Índice de resistencia, $S^2_I$ en kg <sup>3</sup> /cm <sup>4</sup>				
Antes de la ebullición	$1,3 \cdot 10^5$	$11,7 \cdot 10^5$	$15,3 \cdot 10^5$	$13 \cdot 10^5$
Después de la ebullición	$1,0 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$12,2 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$

(a). La cifra inicial en el factor de lanzamiento corregido.

Cuando se omite el dispersante de la formulación, las propiedades flexivas de copolímeros reforzados de estireno/acrilonitrilo resultan virtualmente inafectadas por

328098

- 47 -

18



- una prolongada exposición al agua hirviente. Tal retención excelente de propiedades, tanto en presencia como en ausencia de dispersantes, es totalmente inesperada a la vista del trabajo realizado con otros sistemas polímeros reforzados, que mostraron una degradación considerablemente mayor de las propiedades mecánicas en agua en ebullición, en relación con la aquí mostrada.
- 5.

EJEMPLO 6

- En los siguientes ejemplos se realiza una experimentación para reducir el tiempo de polimerización del polímero. Se sigue el procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de que el material fundido se mantiene a 65°C sólo durante 10 horas en lugar de 20.
- 10.

EJEMPLO 7

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de que el material fundido se mantiene a 65°C durante 7 horas solamente en lugar de 20.
- 15.

EJEMPLO 8

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de que el material fundido se mantiene en el molde a 65°C durante 4,5 horas solamente en lugar de 20. Después de la retirada del molde, el polímero es postcurado durante 1,5 horas a 95°C. Los resultados se indican en la tabla IV.
- 20.

EJEMPLO 9

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de que el material fundido se mantiene en el molde a 65°C durante 4 horas en lugar de 20. Después de su retirada del molde, el polímero es postcurado durante 17 horas a 90°C. Los resultados se indican en la ta-
- 25.
- 30.



1965

bla IV.

TABLA IV

Composición	3	6	7	8	9
Horas a 65°C	20	10	7	4 1/2	4
Horas a 95°C (fuera del molde)	0	0	0	1 1/2	17
Resistencia fle- xiva kg/cm <sup>2</sup>	1125	977,3	794,5	1139	1237
Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup> . 10 <sup>-6</sup>	1,29	1,18	1,06	1,20	1,57
Resistencia a los impactos					
kg $\frac{m}{mm}$ de muesca	1,24.10 <sup>-3</sup>				1,08.10 <sup>-3</sup>
Indice de resis- tencia, $S^2I$ en $\frac{kg^3}{cm^4}$	15,3.10 <sup>5</sup>				16,1.10 <sup>5</sup>

El ejemplo 8 muestra el tiempo de polimerización-curado sustancialmente reducido que se consigue mediante el postcurado fuera del molde a una temperatura más elevada que la utilizada para efectuar la polimerización.

5.

EJEMPLO 10

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de variarse el contenido en wollastonita para proporcionar una composición que tiene un 68,6% en peso de material inorgánico.

10.

EJEMPLO 11

Se muele la composición preparada en el ejemplo 10 en un triturador Abbe y se mezclan 940 g de copolímero de estireno/acrilonitrilo reforzado y molido con 66 g

328098

- 49 -

18



- de un polímero de caucho de acrilonitrilo/butadieno (Hycar 1042) sobre rodillos de molino calentados. La composición terminada contiene 20 partes de polímero de caucho por 100 partes de copolímero de estireno/acrilonitrilo. La composición terminada contiene un 64,5 % de material inorgánico, un 29,6% de estireno/acrilonitrilo y un 5,9% de caucho. Los resultados se indican en la siguiente tabla V.

EJEMPLO 12

10. Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 3, con la excepción de disolverse 12,4 g de polibutadieno estereoespecífico en la mezcla monómera de estireno y acrilonitrilo antes de su polimerización. La composición terminada es una polimezcla de polimerización que contiene 3 partes de caucho por 100 partes de estireno/acrilonitrilo y un 1,1% de caucho basado en la composición total. Los resultados se indican en la siguiente tabla V.

TABLA V

Composición	10	11	12
Resistencia flexiva kg/cm <sup>2</sup>	1062	569,5	583,5
Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup>	$1,19 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^4$
Resistencia a los impactos con muesca Izod kg $\frac{m}{m}$			
Factor lanzamiento corregido	0,09	0,18	0,27
Sin corregir	0,18	0,29	0,37



Una comparación de las composiciones 10 y 11 muestra las modificaciones de propiedades conseguidas mediante el mezclado mecánico de un polímero de caucho con las composiciones de nuestra invención. La comparación de las composiciones 10 y 11 muestra la incrementada mejora obtenible mediante el uso de técnicas de mezclado por polimerización.

Los siguientes ejemplos, preparados como se describe en el ejemplo 11, se ofrecen para mostrar los efectos de cantidades variables de diferentes cauchos sobre las composiciones reforzadas de esta invención.

TABLA VI

Ejemplo número	Resistencia a los impactos kg. $\frac{m}{mm}$ . 10 <sup>-3</sup> de muesca.	Resistencia flexiva kg/cm <sup>2</sup>	Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup> . 10 <sup>5</sup>	Índice de resistencia, S <sup>2</sup> I kg <sup>3</sup> /cm <sup>4</sup> . 10 <sup>5</sup>	
Caucho de polibutadieno estereoespecífico					
12	1 parte de caucho por 100 de S/AN	1,7-2,9	878,8	0,9	13,5
13	1,5 partes de caucho por 100 de S/AN	2,0-3,1	857,7	1,02	14,8
14	2,0 partes de caucho por 100 de S/AN	2,5-3,6	794,5	0,8	15,8
15	5,0 partes de caucho por 100 de S/AN	4,9-5,9	442,9	0,54	9,3
16	10,0 partes de caucho por 100 de S/AN	6,2-7,5	239,0	0,19	3,3
Caucho FRS-1006 estireno/butadieno (23,6% S)					
17	1 parte de caucho por 100 de S/AN	1,6-2,7	1034	1,06	96,9

328098

- 51 -

18



18	2 partes de caucho por 100 de S/AN	2,1-3,1	885,9	0,99	16,1
19	5 partes de caucho por 100 de S/AN	3,3-4,4	513,2	0,65	3,5
	Caucho FRS-182 estireno/butadieno (42,6% S)				
20	1 parte caucho por 100 de S/AN	1,3-2,4	1055	1,21	14,5
21	2 partes de caucho por 100 de S/AN	2,1-3,1	977,3	1,11	19,7
22	5 partes de caucho por 100 de S/AN	2,9-4,0	653,9	0,83	11,9

- Un exámen de los datos de los ejemplos 2 y 3 indica que se requirieron costosas cantidades de acoplador para conseguir unas máxima propiedades mecánicas. La siguiente Tabla VII indica los resultados del ensayo realizado para determinar la concentración óptima de metacrilato 3-trimetoxisililpropílico sobre la wollastonita. La interacción mineral-acoplador se consigue de la siguiente manera: se añade la cantidad especificada de acoplador al mineral en solución metanólica, se seca la mezcla y seguidamente se calienta el mineral tratado a 210°C durante 75 minutos. Aunque no se indica seguidamente, un período de calentamiento de 15 minutos a 105°C produce unas propiedades virtualmente idénticas en la composición terminada. Se han obtenido resultados similares mezclando en seco el acoplador y el mineral sin uso de metanol u otro disolvente.
- 5.
- 10.
- 25.



1965

TABLA VII

Ejemplo número	Concentración de silano sobre la wollastoni-ta (%)	Resistencia flexiva lpc kg/cm <sup>2</sup>	Módulo flexivo kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a los impactos kg/m/mm	Indice de resistencia, $S^2_I$ $\frac{kg^3}{cm^4}$
23	2,0	1076	$1,26 \cdot 10^5$	1,08	$12,2 \cdot 10^5$
24	1,5	1104	1,33	1,02	12,2
25	1,0	1174	1,4	1,29	17,4
26	0,5	1111	1,4	1,24	15,08
27	0,25	1153	1,4	1,13	14,5
28	0,10	928,1	1,33	1,08	9,1
29	Ninguna	653,9	1,33	0,37	1,5

El exámen de los datos anteriores indica que una variación en la concentración de acoplador del 0,25 al 2 % tiene un efecto moderado sobre las propiedades mecánicas de las composiciones polímeras reforzadas y acabadas. Sin embargo, la eliminación del silano produce unos materiales totalmente inadecuados.

Utilizando la técnica del mezclado con caucho más refuerzo acoplado, es posible proporcionar unas composiciones dotadas de una amplia variedad de propiedades mecánicas, permitiéndose así su empleo en varias aplicaciones diferentes.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle



- en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 18 de junio de 1965, nº 465.144, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLÍMERAS REFORZADAS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de composiciones polímeras reforzadas", que comprende (a) la reacción de un agente acoplador con un material rellenedor inorgánico y (b) la realización de una polimerización de monómeros de estireno y acrilonitrilo en presencia del citado material rellenedor para preparar un copolímero de estireno/acrilonitrilo unido a dicho material rellenedor.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos monómeros de estireno y acrilonitrilo son insustituídos.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado agente acoplador es un compuesto de fórmula:
- $$X_a - \overset{Y}{\underset{|}{S}} - \int R_n - z \int_c$$
20. en la que X es un radical hidrolizable, Y es un radical
- 25.



5. hidrocarbilo, R es un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, Z es un radical orgánico que contiene insaturación etilénica, n es un número entero de 0 a 1, a es un número entero de 1 a 3, b es un número entero de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de  $a + b + c$  es igual a 4.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado material rellenedor es tratado con el acoplador en presencia del sistema monómero.

10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material rellenedor es tratado con el acoplador antes de la adición del sistema monómero.

15. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material rellenedor es un material inorgánico silíceo que tiene una estructura cristalina tridimensional, una naturaleza algo refractaria, con un punto de fusión superior a 800°C, una dureza Moh de 4 por lo menos, una solubilidad en agua inferior a 0,1 g por litro y una relación entre longitud y diámetro en las partículas de hasta 25:1 aproximadamente.

20. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho copolímero se forma a partir de una mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo, utilizándose dichos monómeros en una relación en peso que se aproxima a la mezcla azeotrópica de copolimerización de estireno:acrilonitrilo 76:24.

25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un polímero de caucho.

30. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8,

32809 818

- 55 -



caracterizado porque dicho polímero de caucho se adiciona en una concentración entre 1 y 20 partes aproximadamente en peso, por cada 100 partes de copolímero.

5. 10a.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho polímero de caucho contiene insaturación etilénica.
10. 11a.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho polímero de caucho no contiene insaturación etilénica.
10. 12a.- Procedimiento según la reivindicación 8, en la que dicho polímero de caucho es un copolímero de acrilonitrilo/butadieno, un copolímero de estireno/butadieno o un homopolímero de polibutadieno.
15. 13a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es un radical alcoxilo que tiene hasta 4 átomos de carbono, Z es un grupo metacriloxilo, R es un radical alquileo que tiene de 3 a 18 átomos de carbono aproximadamente,  $a$  es 3,  $b$  es 0,  $c$  es 1 y  $n$  es 1.
20. 14a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de acoplamiento es un metacrilato 3-trialcoxisililpropílico, teniendo dichos grupos alcoxilos hasta 4 átomos de carbono.
25. 15a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de acoplamiento es un metacrilato 11-trialcoxisililundecílico, teniendo los citados grupos alcoxilos hasta 4 átomos de carbono.
30. 16a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente reforzador comprende del 25 al 90% aproximadamente por peso de la composición



total.

5. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente reforzador es un material rellenedor inorgánico del que no puede extraerse ningún componente hidrolizable apreciable mediante la acción de agua hirviente.

18ª.- "Procedimiento para la preparación de composiciones polímeras reforzadas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 56 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

MONSANTO COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
P. Firmante P. Marcadas Este

18 JUN 1965